

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-075832

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

| | |
|-------------|-----------|
| (51)Int.Cl. | B05D 1/08 |
| | C23C 4/12 |
| | C23C 4/18 |

(21)Application number : 07-257244

(71)Applicant : NITTETSU HARD KK

(22)Date of filing : 11.09.1995

(72)Inventor : UDA KOJI
TARUMI KIYOHIO

**(54) BOILER TUBE WITH CORROSION-RESISTANT AND WEAR-RESISTANT SURFACE
FLAME-SPRAYED LAYER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve corrosion resistance and wear resistance and to improve durability by forming a flame-sprayed layer wherein hole sealing treatment for densifying the tissue is performed on the surface in a boiler tube being exposed with an acidic gas and steam such as sulfur dioxide gas and hydrogen chloride gas.

SOLUTION: This boiler tube with improved durability has a flame-sprayed layer wherein hole sealing treatment for densifying the tissue on its surface during a process for forming a corrosion-resistant and wear-resistant surface flame-sprayed layer in taking densifying of the flame-sprayed film on the surface into the consideration. Namely, during a process for forming a flame-sprayed film of any one of a chromium carbide-contg. cermet, Hastelloy alloy or an Inconel alloy, hole sealing treatment is performed by using at least one kind of either inorg. hole sealing agents such as chromic acid, metal alkoxide alcohol and silicate types forming metal oxides or org. hole sealing agents such as fluororesin, polysiloxane, etc., types forming heat-resistant compd. to form a tissue-densified flame-sprayed layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-75832

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------|--------|
| B 0 5 D | 1/08 | | B 0 5 D | 1/08 |
| C 2 3 C | 4/12 | | C 2 3 C | 4/12 |
| | 4/18 | | | 4/18 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-257244

(22) 出願日 平成7年(1995)9月11日

(71) 出願人 390030823

日鉄ハード株式会社

東京都中央区八重洲1丁目3番8号

(72) 発明者 右田 厚司

東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日鉄
ハード株式会社内

(72) 発明者 垂水 清弘

東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日鉄
ハード株式会社内

(74) 代理人 弁理士 星野 昇

(54) 【発明の名称】 耐食耐摩耗性表面溶射層を有するボイラーチューブ

(57) 【要約】

【課題】 耐食耐摩耗性表面溶射層を有するボイラーチューブの提供。

【解決手段】 クロム炭化物含有サーメット、クロム炭化物と自溶性合金、ハステロイ合金またはインコネル合金のいずれかによる耐食耐摩耗性表面溶射層を多段階に形成し、焼成により金属酸化物を生成するクロム酸系、金属アルコキシドアルコール系、珪酸塩系等の無機系封孔剤あるいは耐熱性化合物を生成するフッ素樹脂 (P T F E) 系、ポリシロキサン (シリコン) またはチラノ繊維系等の有機系封孔剤のいずれか1種以上を使用して組織緻密化の封孔処理を行なった溶射層を表面に有するボイラーチューブとする。

【効果】 寿命が長く、経済的であり、設備稼働率の向上および修繕費用節減が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐食耐摩耗性表面溶射層形成過程中に組織緻密化の封孔処理を行なった溶射層を表面に有することを特徴とするボイラーチューブ。

【請求項2】 クロム炭化物含有サーメットよりなる溶射層である請求項1記載のボイラーチューブ。

【請求項3】 クロム炭化物と自溶性合金、ハステロイ合金またはインコネル合金のいずれかよりなる溶射層である請求項1記載のボイラーチューブ。

【請求項4】 焼成によって、金属酸化物を生成するクロム酸系、金属アルコキシドアルコール系、珪酸塩系等の無機系封孔剤あるいは耐熱性化合物を生成するフッ素樹脂系、ポリシロキサン（シリコン）またはセラノ繊維系等の有機系封孔剤のいずれか1種以上を使用した請求項1、2または3記載のボイラーチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボイラーに使用される耐久性を向上したボイラーチューブに関し、特に耐食性、耐摩耗性を向上した表面溶射溶射層を有するボイラーチューブに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から使用されている石炭焚きボイラー、廃材焼却型ボイラー等において、ボイラーチューブは発生する亜硫酸ガスや塩化水素系ガスなど酸性ガスや蒸気に曝され、また流動床ボイラーでは、飛散する粒子による摩耗等の苛酷な使用条件に曝されるため、耐久性の高いことが必要とされている。そして耐久性向上のため、耐熱性耐食性に優れた高合金材料を使用したり、配管表面に保護溶射層を形成することが行なわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高合金材料は価格が高く加工費も嵩むため経済的ではない。また、溶射表面被覆は十分な技術が確立されておらず、火炎や飛散粒子に対する高温腐食、耐摩耗性が十分ではなかった。したがってボイラーチューブ故障によるボイラーの稼働率低下を避けることができなかった。本発明は前記したような従来技術におけるボイラーチューブ短寿命による設備稼働率の低下および修繕費用高騰という問題点を解決し、耐久性が高く、経済性のあるボイラーチューブを提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、ボイラーチューブ表面に形成する過程の溶射皮膜緻密化が、ボイラーチューブ使用寿命に密接な関連を有することを知見し、本発明を完成するに至った。すなわち、前記知見に基づいてなされた本発明は、耐食耐摩耗性表面溶射層形成過程に組織緻密化の封孔処理を行なった溶射層を表面に有することを特徴とするボイラーチューブを要旨として

いる。

【0005】また、クロム炭化物含有サーメット、クロム炭化物と自溶性合金、ハステロイ合金またはインコネル合金のいずれかによる溶射皮膜の形成過程において、焼成によって、金属酸化物を生成するクロム酸系、金属アルコキシドアルコール系、珪酸塩系等の無機系封孔剤あるいは耐熱性化合物を生成するフッ素樹脂系、ポリシロキサン（シリコン）またはセラノ繊維系等の有機系封孔剤のいずれか1種以上を使用して封孔処理をした組織緻密化溶射層を有するボイラーチューブも本発明の要旨である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の構成と作用を説明する。本発明において、ボイラーチューブ表面に形成する溶射皮膜の素材としては、クロム炭化物含有サーメット、クロム炭化物と自溶性合金、ハステロイ合金またはインコネル合金のいずれかを用いる。

【0007】 Cr_3C_2 は、耐熱性のある高硬度のセラミックスであり、酸性雰囲気に対する強い耐久性もある。タングステン炭化物（WC）等は、高硬度であるが耐熱性が低く、使用限度は500℃程度までで、高価であり、 Cr_3C_2 のほうが利点が多い。

【0008】サーメット用金属として使用されるものは耐熱性金属であることは当然であるが、ボイラーチューブの使用環境に対して十分な抵抗力が必要である。適切な材料としては、Ni-Cr系合金がよく、後述する試験結果に示されるように、50%Ni-Cr合金、JIS SFA系自溶合金、ハステロイ合金およびインコネル合金などを使用する。これら合金は酸性ガスに対する耐食性に優れ、かつ高温強度も大きい。したがってボイラーで発生する高温雰囲気ガスに対して強い耐性を示す。

【0009】これらの素材を使用してボイラーチューブ表面に溶射膜を形成する過程において、焼成により金属酸化物を生成するクロム酸系、金属アルコキシドアルコール系、珪酸塩系等の無機系封孔剤あるいは耐熱性化合物を生成するフッ素樹脂（PTFE）系、ポリシロキサン（シリコン）またはセラノ繊維系等の有機系封孔剤のいずれか1種以上を使用し、焼成して封孔処理を実施する。

【0010】特に溶射膜を多層で形成する場合には、溶射工程と封孔工程を交互に行なうことにより気孔率の小さい多層溶射膜が形成される。有機系封孔剤は比較的低温部のボイラーチューブに好結果を示す。この場合、焼成温度は350℃以上5分間で目的が達成される。自溶合金サーメットの場合、高温における再溶融処理を行なわなくても封孔緻密化処理を行なうことにより、他の合金と同様の緻密な皮膜が得られる。

【0011】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、

これによって本発明が限定されることはない。

実施例

本発明ボイラーチューブについて、実際の使用条件を模した高温サンドブラスト試験によりその効果を確認した。この試験は、高温でのブラッシングによる摩耗減量を測定するものである。

【0012】図1に示されるように、 Al_2O_3 ショットをサンプルの溶射皮膜上に70度の角度で100mmの位置から吹き付ける。溶射皮膜の摩耗減量は試験後のサンプルの重量減から求めた。噴射時間は2分間で、吹き付ける空気圧は2気圧、 Al_2O_3 ショット量は100g/分である。またサンプルの溶射皮膜厚さは、300 μ mとした。溶射皮膜の形成には表1に示す溶射パウダーを使用し、高速ガス溶射法により溶射している。

【0013】封孔処理は表1の封孔材料を左欄から順次

その回数だけ2層毎に行ない、1回塗りのもので最終仕上げ層の封孔処理を行なっている。なお、封孔処理後の加熱は450℃×15分間行なったのち空冷した。前記のようにして調整したサンプルは加熱炉中で300℃に加熱し、取り出して試験機にセッティングした後すみやかに試験を行なった。

【0014】本発明ボイラーチューブの例はNo. 2～5、No. 7～10、No. 17～20であり、No. 1、No. 6、No. 11、No. 16は封孔処理をしない比較例である。また、No. 21～23は自溶合金溶射、WC-Co系、WC-NiCr系の溶射皮膜による従来例である。

【0015】

【表1】

| No | 溶 射 パ ウ ダ ー | | 封 孔 処 理 (回数) | | | | | 高温サンド ブラスト 試験 [*] | 硫酸腐食 試験 |
|----|--------------------------------|------------------------------|--------------|------------------------------------|-------|------|-----|----------------------------------|------------|
| | Cr ₃ C ₂ | 合 金 成 分 (%) | 加酸 | ZrO ₂ /H ₂ O | チタニウム | PTFE | 硅チタ | | |
| 1 | 75 | 25(50Ni-50Cr) | — | — | — | — | — | △ | やや不良 |
| 2 | 75 | 25(50Ni-50Cr) | 3 | 1 | — | — | — | ○ | 良 |
| 3 | 75 | 25(50Ni-50Cr) | — | — | 3 | — | 1 | ○ | 良 |
| 4 | 75 | 25(50Ni-50Cr) | 2 | 2 | — | 1 | — | ○ | 良 |
| 5 | 75 | 25(50Ni-50Cr) | — | 2 | 2 | — | 1 | ○ | 良 |
| 6 | 60 | 40(3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co)* | — | — | — | — | — | △ | やや不良 |
| 7 | 60 | 40(3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co)* | 3 | 1 | — | — | — | ○ | 良 |
| 8 | 60 | 40(3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co)* | — | — | 3 | — | 1 | ○ | 良 |
| 9 | 60 | 40(3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co)* | 2 | 2 | — | 1 | — | ○ | 良 |
| 10 | 60 | 40(3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co)* | — | 2 | 2 | — | 1 | ○ | 良 |
| 11 | 75 | 25(20Mo-20Fe-Ni)** | — | — | — | — | — | △ | やや不良 |
| 12 | 75 | 25(20Mo-20Fe-Ni)** | 3 | 1 | — | — | — | ○ | 良 |
| 13 | 75 | 25(20Mo-20Fe-Ni)** | — | — | 3 | — | 1 | ○ | 良 |
| 14 | 75 | 25(20Mo-20Fe-Ni)** | 2 | 2 | — | 1 | — | ○ | 良 |
| 15 | 75 | 25(20Mo-20Fe-Ni)** | — | 2 | 2 | — | 1 | ○ | 良 |
| 16 | 75 | 25(15Cr-3Ti-3Mo-3Al-7Fe-Ni)* | — | — | — | — | — | △ | やや不良 |
| 17 | 75 | 25(15Cr-3Ti-3Mo-3Al-7Fe-Ni)* | 3 | 1 | — | — | — | ○ | 良 |
| 18 | 75 | 25(15Cr-3Ti-3Mo-3Al-7Fe-Ni)* | — | — | 3 | — | 1 | ○ | 良 |
| 19 | 75 | 25(15Cr-3Ti-3Mo-3Al-7Fe-Ni)* | 2 | 2 | — | 1 | — | ○ | 良 |
| 20 | 75 | 25(15Cr-3Ti-3Mo-3Al-7Fe-Ni)* | — | 2 | 2 | — | 1 | ○ | 良 |
| 21 | — | 3Si-3B-19Cr-13Ni-15W-Co** | — | — | — | — | — | × | 不良 |
| 22 | — | 80WC 20Co | — | — | — | — | — | × | 不良 |
| 23 | 75WC | 25(50Ni-50Cr) | — | — | — | — | — | × | 不良 |

*、##：自溶合金 **：ハステロイ合金 #：インコネル合金

+、○：摩耗減量少(<200mg) △：摩耗減量中程度(200～700mg) ×：摩耗減量大(700mg<)

【0016】表1の結果から、本発明ボイラーチューブはいずれも摩耗減量が少なく、ボイラーに使用したした場合耐久性に優れていることがわかる。また、耐酸性試験として、基材表面に溶射皮膜を形成後封孔処理したサンプルを5%硫酸溶液中に浸漬し、20分後に取り出してハンマーにより溶射皮膜の剥離性を調べた。この試験

においても本発明ボイラーチューブの溶射皮膜は良好な耐剥離性を示した。

【0017】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているから、流動床ボイラー、石炭焚きボイラーその他のボイラーに使用して寿命が長く、経済的であり、設備稼

動率の向上および修繕費用節減が達成されるという優れた効果が奏され、産業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明ボイラーチューブの溶射皮膜性能を試

験する原理の概要説明図である。

【符号の説明】

1：基材

2：溶射皮膜

射ノズル

3： Al_2O_3 粉噴

【図 1】

